

SC

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 juillet 2001 (12.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/49655 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷:
C07C 253/10, 253/12, B01J 31/24

(74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon, B.P. 62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03695

(81) États désignés (*national*): AU, BR, BY, CA, CN, CZ, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN, ZA.

(22) Date de dépôt international:
27 décembre 2000 (27.12.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(84) États désignés (*régional*): brevet européen (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, TR).

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/16714 30 décembre 1999 (30.12.1999) FR

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): RHO-DIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR]; Avenue Ramboz, F-69190 Saint-Fons (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*): BURATTIN, Paolo [IT/FR]; 29, Place Bellecour, F-69002 Lyon (FR).

(54) Title: METHOD FOR THE HYDROCYANATION OF UNSATURATED ORGANIC COMPOUNDS

(54) Titre: PROCEDE D'HYDROCYANATION DE COMPOSES ORGANIQUES INSATURES

(57) Abstract: The invention relates to a method for the hydrocyanation of unsaturated organic compounds, such as olefins or unsaturated organic compounds comprising a nitrile function, for producing mono or polynitrile organic compounds. In particular, the invention relates to a method for the hydrocyanation of a hydrocarbonised compound, comprising at least one ethylenic or acetylenic unsaturation by reaction with the hydrogen cyanide in a liquid medium and in the presence of a catalyst. According to the invention, said catalyst comprises a transition metal that is associated with an organophosphorus ligand comprising fluorine atoms. The catalyst can also be at least partially extracted from the reaction medium by a liquid solvent in which the hydrocarbonated and hydrocyanated compounds formed by the reaction are not soluble.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques insaturés tels que des oléfines ou des composés organiques insaturés comprenant une fonction nitrile, pour la production de composés organiques mono ou polynitriles. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique ou acétylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur. Selon l'invention, ce catalyseur comprend un métal de transition associé à un ligand organophosphoré comprenant des atomes de fluor. En outre, le catalyseur est au moins partiellement extractible du milieu réactionnel par un solvant liquide dans lequel les composés hydrocarbonés et les composés hydrocyanés formés par la réaction ne sont pas solubles.



WO 01/49655 A1

Procédé d'hydrocyanation de composés organiques insaturés

La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques insaturés tels que des oléfines ou des composés organiques insaturés
5 comprenant une fonction nitrile, pour la production de composés organiques mono ou polynitriles.

La réaction d'hydrocyanation d'une oléfine pour la fabrication de nitriles et plus particulièrement des dinitriles est connue et exploitée depuis de très longues années.

Cette réaction est notamment utilisée pour la production d'un grand intermédiaire
10 chimique, l'adiponitrile, à partir du butadiène.

Ainsi, le brevet US 3 496 217 décrit un procédé de fabrication de l'adiponitrile par réaction du cyanure d'hydrogène sur du butadiène en présence d'un catalyseur à base de nickel lié à un ligand organique du type phosphine ou phosphite. La réaction est réalisée en milieu liquide monophasique.

15 Le brevet français n°2 338 253 décrit également un procédé de fabrication d'adiponitrile par hydrocyanation du butadiène. La réaction est réalisée en milieu liquide biphasique, le catalyseur étant contenu dans une phase aqueuse. Ce procédé permet de récupérer l'adiponitrile dans la phase organique exempt de catalyseur et donc de métal. Le catalyseur décrit est également un catalyseur à base d'un métal tel que le nickel
20 associé à un ligand du type phosphine. Toutefois, ce ligand comprend des radicaux sulfonates permettant de rendre soluble ou dispersable le catalyseur dans l'eau.

De nombreux autres brevets ont été publiés sur des structures particulières de ligands du type phosphites ou phosphines tant dans le domaine de la réaction monophasique que biphasique.

25 Ces ligands appartenant à la famille des phosphites ou phosphines génèrent soit des problèmes pour leur extraction et récupération du milieu réactionnel soit une capacité limitée d'échange de catalyseur entre les phases.

Un des buts de l'invention est de répondre à ces problèmes en proposant un procédé d'hydrocyanation en milieu liquide à base d'un catalyseur comprenant un
30 nouveau type de ligand.

A cet effet, l'invention propose un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique ou acétylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur.

Selon l'invention, le catalyseur comprend un métal de transition associé à un ligand
35 organophosphoré comprenant des atomes de fluor. En outre, le catalyseur est au moins partiellement extractible du milieu réactionnel par un solvant liquide dans lequel les composés hydrocarbonés et les composés hydrocyanés formés par la réaction ne sont pas solubles.

Selon une autre caractéristique préférée de l'invention, la teneur pondérale en fluor dans le ligand organophosphoré est au moins égale à 10 %, avantageusement comprise entre 20 % et 90 %.

Selon une nouvelle caractéristique de l'invention, le catalyseur correspond à la formule
5 générale (I):



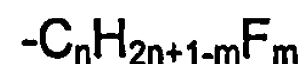
Dans laquelle:

M est un métal de transition choisi dans le groupe comprenant le nickel, le fer, le palladium.

10 L_r représente le ligand organophosphoré choisi dans le groupe comprenant les phosphines, les phosphinites, les phosphonites, les phosphites ou leurs mélanges, ledit ligand comprenant au moins un radical fluoré,
s représente un nombre compris entre 1 et 6 (bornes incluses)

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le radical fluoré est:

15 -un radical alkyl de formule (II):



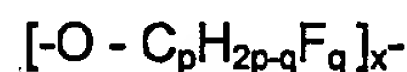
dans laquelle :

n est un nombre entier compris entre 1 et 8

m est un nombre entier déterminé par l'inéquation:

$$\frac{m}{2n+1} > 0,25$$

20 - ou un radical polyéther de formule (III):



dans laquelle:

p est un nombre entier compris entre 1 et 8,

x est supérieur ou égal à 1 de préférence < 20, avantageusement < 10, et q est un

25 nombre entier déterminé par l'inéquation:

$$\frac{q}{2p} > 0,25$$

Selon une caractéristique préférentielle, le ligand comprend au moins un radical comprenant un groupe phényl substitué par au moins un radical fluoré correspondant aux formules générales (II) et (III).

Comme ligands convenables pour l'invention on peut citer les composés décrits dans les articles dont les références sont:

D. RUTHERFORD et al, Catal. Today 42 (1998) 381-388

T. MATHIVET et al, Tet. Lett. 40 (1999) 3885-3888

5 J. MOINEAU et al, Tet. Lett. 40 (1999) 7683-7686

B. RICHTER et al, J. Mol. Catal. A : Chem. 145 (1999) 317-321

Les catalyseurs convenables pour l'invention peuvent être préparés selon les méthodes habituelles de préparation des catalyseurs comprenant un élément métallique
10 associé à un ligand, par exemple par addition d'un composé dudit métal dans une solution du ligand. Le catalyseur peut également être formé in situ dans le milieu réactionnel d'hydrocyanation par addition dans ledit milieu contenant le ligand, d'un composé du métal de transition.

Des exemples de procédés de fabrication de tels catalyseurs avec des ligands
15 analogues mais non fluorés sont décrits dans les brevets US 3496217 et FR 2338253.

Selon la solubilité du ligand dans le composé organique à hydrocyaner ou un solvant dudit composé, la réaction peut être réalisée soit en milieu monophasique soit en milieu polyphasique. En outre, il est également possible d'utiliser un solvant du catalyseur, immiscible à basse température avec le composé organique à hydrocyaner,
20 mais devenant miscible quand la température augmente. Ce mode de réalisation permet d'effectuer la réaction en milieu monophasique et par refroidissement du milieu d'extraire le catalyseur dans son solvant quand le milieu redevient biphasique.

Dans un mode de réalisation préféré, le solvant d'extraction du catalyseur ou solvant du catalyseur est de préférence un solvant constitué par un composé comprenant
25 des atomes de fluor, appelé généralement solvant fluoré. Toutefois, d'autres solvants peuvent être utilisés sans sortir du cadre de l'invention.

En effet, tout solvant qui solubilise le catalyseur et dans lequel, dans certaines conditions, les composés à hydrocyaner et les composés résultant de la réaction d'hydrocyanation sont insolubles ou solubles à une concentration en poids inférieure à
30 30% est convenable pour l'invention.

A titre d'exemple de solvants fluorés on peut citer les perfluoroalcanes, perfluoroalkylethers, perfluoroalkylamines, perfluoropolyalkyléthers.

On peut définir comme solvants fluorés convenables pour l'invention les composés organiques dans lesquels le taux d'atomes de fluor représente au moins 20 %
35 en poids du poids total du solvant.

Selon l'invention, le composé à hydrocyaner peut être mis en œuvre tel quel et donc forme la phase liquide dans laquelle est dissous le nitrile formé. Il est également possible de dissoudre ce composé dans un solvant organique tiers. Comme solvants

convenables notamment pour la mise en œuvre de système polyphasique, on peut citer les hydrocarbures tels que le toluène, l'hexane, le benzène, les xylènes, l'heptane, le cyclohexane, le pentane.

L'invention s'applique notamment à l'hydrocyanation des oléfines, des nitriles
5 insaturés. Ainsi, une application préférée de l'invention est la synthèse de l'adiponitrile qui consiste à transformer le butadiène en 3-pentènenitrile, puis dans une seconde étape à hydrocyanner le 3-pentènenitrile en adiponitrile.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé d'hydrocyanation d'une
10 oléfine comprenant au moins deux insaturations éthyléniques conjuguées ou non, par exemple le butadiène, par réaction avec le cyanure d'hydrogène.

Cette réaction est réalisée en milieu liquide monophasique ou polyphasique, avantageusement biphasique, c'est à dire une phase organique contenant l'oléfine, et une seconde phase non miscible dans laquelle le catalyseur d'hydrocyanation est solubilisé.

15 Cette réaction est généralement réalisée en plusieurs étapes. Ainsi, dans une première étape, une seule insaturation éthylénique de l'oléfine est hydrocyanée pour produire un nitrile insaturé. Généralement, plusieurs isomères linéaires et ramifiés de nitriles insaturés sont produits.

Dans un objectif de favoriser la formation d'un isomère particulier, par exemple
20 l'isomère linéaire, une deuxième étape appelée "isomérisation" est mise en œuvre. Le milieu réactionnel peut être identique mais les conditions opératoires et la concentration en cyanure d'hydrogène sont adaptées.

Enfin, dans une troisième étape, la seconde liaison éthylénique est hydrocyanée pour produire un dinitrile. Dans le cas du butadiène, l'adiponitrile est ainsi obtenu en fin
25 de troisième étape.

Le procédé de l'invention s'applique aux trois étapes décrites ci-dessus, et plus particulièrement aux première et deuxième étapes comme cela est illustré ci-après.

Les première et deuxième étapes sont réalisées avantageusement à une température comprise entre 30°C et 150°C, avec une quantité de catalyseur exprimée en
30 nickel comprise entre 10^{-4} et 1 mole de métal par litre de milieu réactionnel, avantageusement entre 0,005 et 0,5 mole/l.

Egalement, la quantité de ligand fluoré ajouté dans le milieu réactionnel est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à une mole de métal élémentaire soit compris entre 0,5 et 2000, de préférence de 2 à 300.

35 On peut également utiliser des cocatalyseurs tels que des acides de Lewis. Par acide de Lewis, il faut comprendre les composés accepteurs de doublets électroniques.

Ainsi, à titre d'exemple, on peut citer les acides de Lewis choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de

la Classification périodique des éléments, dans la mesure où lesdits composés sont au moins partiellement solubles et stables dans le milieu utilisé. Ces composés sont le plus souvent des sels, notamment des halogénures, de préférence chlorures et bromures, des sulfates, des carboxylates et des phosphates.

- 5 A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, 10 le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut bien entendu mettre en œuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

- 15 Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,01 à 5 moles par mole de métal élémentaire du catalyseur, de préférence de 1 à 10 moles par mole.

La solution catalytique utilisée pour l'hydrocyanation selon l'invention peut être préparée avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition à la 20 solution dans le solvant utilisé du ligand organophosphoré de formule (I), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi, de l'acide de Lewis et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer la solution catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants.

La réaction peut être réalisée sans tiers solvant, c'est à dire sans solvant de 25 l'oléfine ou du composé à hydrocyaner. Il peut être toutefois avantageux d'utiliser un solvant organique inerte, non miscible au solvant fluoré, qui pourra permettre l'extraction ultérieure des nitriles formés.

Selon le type de ligand utiliser ou de solvant, la réaction d'hydrocyanation est réalisée soit en milieu monophasique soit en milieu biphasique. Les procédés de 30 récupération ou séparation du catalyseur seront différents selon le cas. Ainsi, dans le cas d'un milieu monophasique, le catalyseur est extrait par un tiers solvant. Dans le cas d'un milieu biphasique, le catalyseur se trouvant majoritairement dans la phase ne contenant pas le nitrile formé, il est donc récupéré par séparation des phases.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou 35 discontinue.

Le cyanure d'hydrogène mis en œuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium ou des cyanhydrines.

Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

Dans le cadre d'une mise en œuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que le ligand fluoré, le composé de métal de transition, les éventuels réducteur et solvant, l'acide de Lewis, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie, puis le composé à hydrocyaner est introduit. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Lorsque la réaction (dont on peut suivre l'évolution par prélèvements et dosage) est terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la réaction sont séparés du catalyseur par les procédés décrit précédemment.

La solution contenant le catalyseur ou celui-ci peut alors être recyclé dans une nouvelle réaction d'hydrocyonation.

Dans le cadre d'une mise en œuvre du procédé en continu d'un système biphasique, seule la phase organique peut être soutirée, tandis que la phase catalytique demeure dans le réacteur.

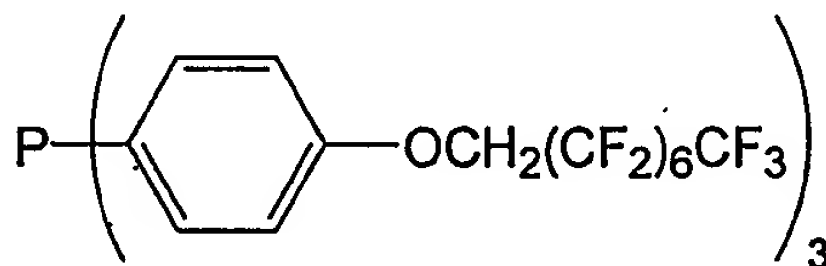
L'invention est illustrée par les exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif et sans limitation de la portée de l'invention.

20

EXEMPLE 1 : Préparation d'un catalyseur conforme à l'invention

Dans un ballon de 500 mL muni d'un barreau aimanté et purgé à l'argon, on charge 12,7 g de ligand fluoré L₁ de formule:

25



188,6 g de perfluoro(méthylcyclohexane) et 87,0 g de toluène sont également ajoutés. On obtient ainsi un système biphasique.

Sous agitation et à température ambiante, 800 mg de Ni(COD)₂ (COD = 1,5-cyclooctadiène) sont additionnés.

Le catalyseur constitué du Ni à l'état d'oxydation 0 et du ligand organophosphoré est ainsi formé. Un dosage du nickel et du phosphore sur un prélèvement de la phase inférieure fluorée, de coloration rouge intense, montre que celle-ci contient 80% en poids dudit catalyseur.

35

EXEMPLE 2 : Isomérisation du 2-méthyl-3-butènenitrile (2M3BN) en 3-pentène nitrile (système biphasique)

- 5 Sous atmosphère d'argon, 1,910 g de la phase fluorée de l'Exemple 1 sont introduits dans un réacteur en verre de 4 ml muni d'un barreau aimanté. Après ajout de 0,910 g de toluène et de 0,774 g d'un mélange de pentènenitriles contenant environ 80% mol. de 2-méthyl-3-butènenitrile (2M3BN), le tube est fermé et porté sous agitation à 100°C pendant 6 heures, puis à 120°C pendant 3h, puis encore à 100°C pendant 6h. Après
10 retour à température ambiante et décantation, un prélèvement de la phase organique est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus sont:

conversion du 2M3BN égale à 94 %

sélectivité en 3 et 4-pentènenitrile (3PN et 4PN) égale à 89%.

- 15 Un dosage du nickel et du phosphore sur un prélèvement de la phase fluorée montre que celle-ci contient environ 85% en poids du catalyseur engagé.

EXEMPLE 3 : Isomérisation du 2-méthyl-3-butènenitrile (2M3BN) en 3-pentène nitrile (système monophasique)

- 20 Sous atmosphère d'argon, 1,79 g de la phase fluorée de l'Exemple 1 sont introduits dans un tube en saphir (tube transparent pressurisable). Après ajout de 0,850 g de toluène et de 0,790 g d'un mélange de pentènenitriles contenant environ 80% mol. de 2M3BN, le
25 tube est pressurisé à 20 bar d'azote, fermé puis chauffé à 150°C. Dans ces conditions de température et de pression, on obtient un système monophasique parfaitement homogène et limpide. Après 3h à 150°C, retour à température ambiante et décantation, un prélèvement de la phase organique supérieure est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

- 30 Les résultats obtenus sont:

conversion du 2M3BN égale à 16 %

sélectivité en 3 et 4-pentènenitrile (3PN et 4PN) égale à 84,5%.

- 35 Dans les exemples ci-dessus, le taux de conversion correspond au nombre de moles de 2M3BN transformées exprimé en pourcentage, la sélectivité est le pourcentage en mole de 2M3BN transformé en 3PN et 4PN calculé par rapport au nombre de moles de 2M3BN transformés.

EXEMPLE 4 : Hydrocyanation du 3-pentène nitrile en adiponitrile (système biphasique)

Sous atmosphère d'argon, 1,80 g de méthylcyclohexane perfluoré dégazé sont introduits dans un tube Shott (tube transparent pressurisable). On ajoute de 0,9 g de toluène, 76 mg de 3-pentène nitrile, 6 mg de Ni(cod)₂ 140 mg de ligand L_F décrit à l'exemple 1, de la cyanhydrine de l'acétone à 30 équivalents par rapport au nickel et du triphényl de bore (1 équivalent par rapport au nickel). Le mélange est chauffé à 65°C, sous agitation pendant 3 heures. Après 3h à 65°C, et refroidissement du mélange à température ambiante, un prélevement de la phase organique supérieure est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus sont:

conversion du 3-pentène nitrile égale à 15 %

sélectivité en dinitriles égale à 16 %.

Rapport dinitriles linéaires / dinitriles totaux : 40 % en mole

EXEMPLE 5 : Hydrocyanation du 3-pentène nitrile en adiponitrile (système monophasique)

Sous atmosphère d'argon, 2 g de toluène perfluoré dégazé sont introduits dans un tube Shott (tube transparent pressurisable). On ajoute 74 mg de 3-pentène nitrile (30 équivalents par rapport au nickel), 6 mg de Ni(cod)₂ 140 mg de ligand L_F décrit à l'exemple 1 (4,5 équivalents par rapport au nickel), de la cyanhydrine de l'acétone à 30 équivalents par rapport au nickel et du chlorure de zinc (un équivalent par rapport au nickel). Le mélange est chauffé à 65°C, sous agitation pendant 3 heures. Dans ces conditions le mélange est homogène et comprend une seule phase. Après 3h à 65°C, et refroidissement du mélange à température ambiante, un prélevement de celui-ci est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus sont:

conversion du 3-pentène nitrile égale à 7 %

sélectivité en dinitriles égale à 8 %.

Rapport dinitriles linéaires / dinitriles totaux : 59 % en mole

REVENDICATIONS

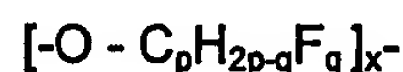
- 1.- Procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique ou acétylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré comprenant des atomes de fluor et en ce que le catalyseur est au moins partiellement extractible du milieu réactionnel par un solvant liquide dans lequel les composés hydrocarbonés et les composés hydrocyanés formés par la réaction ne sont pas solubles.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur pondérale en fluor dans le ligand organophosphoré est au moins égale à 10 %.
- 3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la teneur pondérale en fluor dans le ligand organophosphoré est comprise entre 20 % et 90 %.
- 4.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément métallique est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le fer, le palladium.
- 5.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur correspond à la formule générale (I):
- $$M [L_f]_s$$
- Dans laquelle:
- M est un métal de transition choisi dans le groupe comprenant le nickel, le fer, le palladium.
- L_f représente le ligand organophosphoré choisi dans le groupe comprenant les phosphines, les phosphinites, les phosphonites, les phosphites ou leurs mélanges, ledit ligand comprenant au moins un radical fluoré,
- s représente un nombre compris entre 1 et 6.
- 6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le radical fluorés est:
- un radical alkyl de formule (II):
- $$-C_nH_{2n+1-m}F_m$$
- dans laquelle :
- n est un nombre entier compris entre 1 et 8

m est un nombre entier déterminé par l'inéquation

$$\frac{m}{2n+1} > 0,25$$

– ou un radical polyéther de formule (III):

5



dans laquelle:

p est un nombre entier compris entre 1 et 8,

10

x est supérieur ou égal à 1, et

q est un nombre entier déterminé par l'inéquation

$$\frac{q}{2p} > 0,25$$

15

7.- Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le ligand comprend au moins un radical comprenant un groupe phényl substitué par au moins un radical fluoré correspondant aux formules générales (II) et (III).

8.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en milieu monophasique.

20

9.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend un solvant du catalyseur miscible à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation et immiscible avec ladite phase à température inférieure.

25

10.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en milieu polyphasique, en présence d'un solvant du catalyseur.

30

11.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le solvant d'extraction du catalyseur est un solvant fluoré.

12.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le solvant fluoré est choisi dans le groupe comprenant les perfluoroalcanes, perfluoroalkylethers,

perfluoroalkylamines, perfluoropolyalkyléthers

- 5
- 13.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un acide de LEWIS est ajouté dans le milieu réactionnel.
- 14.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un solvant du composé à hydrocyaner est utilisé
- 10 15.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé à hydrocyaner est une oléfine.
- 15 16.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'hydrocyanation est une hydrocyanation d'une insaturation éthylénique ou acétylénique du composé à hydrocyaner.
- 17.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'hydrocyanation est une isomérisation de composés mononitriles insaturés ramifiés en composés mononitriles insaturés linéaires.
- 20 18.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé à hydrocyaner est le butadiène.
- 19.- Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le composé mononitrile insaturé est le 2-méthyl-3-butènenitrile.
- 25 20.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité molaire de ligand par rapport à une mole d'élément métallique est comprise entre 0,5 et 2000.
- 30 21.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration en élément métallique par litre de milieu réactionnel est comprise entre 10^{-4} et 1 mole de métal par litre de milieu réactionnel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C253/10 C07C253/12 B01J31/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | MOINEAU J ET AL: "Palladium-catalyzed Heck reaction in perfluorinated solvents" TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 40, no. 43, 22 October 1999 (1999-10-22), pages 7683-7686, XP004179894 ISSN: 0040-4039 cited in the application page 1, line 1 - line 8 * schema 1 * --- -/-- | 1-21 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2001

Date of mailing of the international search report

10/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/FR 00/03695

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | MATHIVET T ET AL: "Unexpected Synthesis of a New Highly Fluorocarbon Soluble Phosphite for Biphasic Catalysis" TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 40, no. 20, 14 May 1999 (1999-05-14), pages 3885-3888, XP004163771 ISSN: 0040-4039 cited in the application page 1 | 1-21 |
| A | US 5 523 453 A (BREIKSS ANNE I) 4 June 1996 (1996-06-04) column 1, line 62 -column 2, line 7 column 7, line 45 -column 8, line 55 column 9, line 30 - line 55 | 1-21 |
| A | US 5 484 902 A (CASALNUOVO ALBERT L ET AL) 16 January 1996 (1996-01-16) column 2, line 15 -column 3, line 5 column 9, line 49 -column 10, line 12 claims 1,14,15 | 1-21 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 1, 2 January 1995 (1995-01-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 9236b, CASALNUOVO, ALBERT L ET AL: "ligand electronic effects in asymmetric catalysis: Enhanced enantioselectivity in the asymmetric hydrocyanation of vinylarenes" page 1039; column 1; XP002144973 abstract & JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 116, no. 22, 1994, pages 9869-82, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 | 1-21 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern

Application No

PCT/FR 00/03695

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| US 5523453 | A | 04-06-1996 | BR 9607982 A 23-06-1998 |
| | | | CA 2214009 A 26-09-1996 |
| | | | EP 0815073 A 07-01-1998 |
| | | | JP 2911608 B 23-06-1999 |
| | | | JP 10505101 T 19-05-1998 |
| | | | WO 9629303 A 26-09-1996 |
| US 5484902 | A | 16-01-1996 | US 5312957 A 17-05-1994 |
| | | | US 5175335 A 29-12-1992 |
| | | | US 5510470 A 23-04-1996 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem internationale No
PCT/FR 00/03695

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C253/10 C07C253/12 B01J31/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07C B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A | <p>MOINEAU J ET AL: "Palladium-catalyzed Heck reaction in perfluorinated solvents" TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 40, no. 43, 22 octobre 1999 (1999-10-22), pages 7683-7686, XP004179894 ISSN: 0040-4039 cité dans la demande page 1, ligne 1 - ligne 8 * scheme 1 *</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p> | 1-21 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 mai 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/05/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

O'Sullivan, P

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>MATHIVET T ET AL: "Unexpected Synthesis of a New Highly Fluorocarbon Soluble Phosphite for Biphasic Catalysis" TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 40, no. 20, 14 mai 1999 (1999-05-14), pages 3885-3888, XP004163771 ISSN: 0040-4039 cité dans la demande page 1</p> <p>---</p> | 1-21 |
| A | <p>US 5 523 453 A (BREIKSS ANNE I) 4 juin 1996 (1996-06-04) colonne 1, ligne 62 - colonne 2, ligne 7 colonne 7, ligne 45 - colonne 8, ligne 55 colonne 9, ligne 30 - ligne 55</p> <p>---</p> | 1-21 |
| A | <p>US 5 484 902 A (CASALNUOVO ALBERT L ET AL) 16 janvier 1996 (1996-01-16) colonne 2, ligne 15 - colonne 3, ligne 5 colonne 9, ligne 49 - colonne 10, ligne 12 revendications 1, 14, 15</p> <p>---</p> | 1-21 |
| A | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 1, 2 janvier 1995 (1995-01-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 9236b, CASALNUOVO, ALBERT L ET AL: "ligand electronic effects in asymmetric catalysis: Enhanced enantioselectivity in the asymmetric hydrocyanation of vinylarenes" page 1039; colonne 1; XP002144973 abrégé & JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 116, no. 22, 1994, pages 9869-82, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863</p> <p>-----</p> | 1-21 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: internationale No

PCT/FR 00/03695

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 5523453 A | 04-06-1996 | BR 9607982 A | 23-06-1998 |
| | | CA 2214009 A | 26-09-1996 |
| | | EP 0815073 A | 07-01-1998 |
| | | JP 2911608 B | 23-06-1999 |
| | | JP 10505101 T | 19-05-1998 |
| | | WO 9629303 A | 26-09-1996 |
| US 5484902 A | 16-01-1996 | US 5312957 A | 17-05-1994 |
| | | US 5175335 A | 29-12-1992 |
| | | US 5510470 A | 23-04-1996 |